

## 中性子回折・XAFS 測定・異常分散 X 線回折による $\text{Co}_2\text{Z}$ 型フェライトの陽イオン分布の解明

(阪大院工) 高田 幸生, 中川 貴, 祐谷 将人, 山本 孝夫  
(NEOMAX) 橋 武司, 島田 武司  
(京大原子炉) 川野 眞治

### 緒言

Z 型フェライト  $\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  (Me: 2 価の遷移金属)のうち, Me = Co の場合 ( $\text{Co}_2\text{Z}$  型;  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ )のみ磁化容易方向が  $c$  面に平行になる<sup>1)</sup>. よって UHF 領域 (300 MHz – 3 GHz)まで高透磁率を保持し, この領域での電磁波遮蔽材として期待されている. 過去の研究で, Co の一部を Fe に置換することで透磁率の向上を実現した. 今後, 更なる透磁率向上に向けての材料設計のためには, 磁性イオンである Fe・Co の結晶内の分布を解明し, 透磁率との相関を調査することが不可欠となる. しかし実験室系の X 線回折では原子番号の近い元素を区別できない. そこで本報告は, 散乱径が原子番号に依存しない中性子による回折, 吸収端前後の吸収スペクトルを測定し着目元素近傍の短距離秩序を解析する XAFS (X-ray Absorption Fine Structure), また構成元素の吸収端での異常分散を利用した AXS (Anomalous X-ray Scattering)を用いて Fe・Co の分布を決定し, その妥当性を検討した.

### 実験

$\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{24+x}\text{O}_{41}$  ( $x = 0, 0.2, 0.4$ )粉末試料は,  $\text{BaCO}_3$  (99.7%),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (99.9%),  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (99.5%)粉末を出発原料として固相反応法で作製した. 焼成温度は 1573 K, 焼成時の酸素分圧  $P_{\text{O}_2}$  は 101.3 kPa とした. 粉末中性子回折は東北大金属材料研の HERMES ( $\lambda = 1.8203 \text{ \AA}$ )を用いて, 回折角  $2\theta = 3 - 152.9^\circ$ の範囲で  $0.1^\circ$ 間隔に測定した. Ba-K 端及び Fe-K 端の X 線吸収スペクトルは SPring-8 の BL01B1 の XAFS 解析用ビームラインで, Ba-L<sub>III</sub> 端及び Co-K 端の X 線吸収スペクトルは Photon Factory の BL12C で測定した. Fe-K 吸収端での異常分散 X 線回折は SPring-8 の BL19B2 ビームラインの 8 軸回折計を用いて 7121 eV (Fe-K 端)と 7099 eV のエネルギーの X 線で測定した.

### 結果・考察

$\text{Co}_2\text{Z}$  型フェライト中では, Co・Fe の占有サイトは酸素の配位数で分類すると 4 配位, 5 配位, 6 配位の 3 種類に分けられる<sup>2)</sup>. 酸素の配位数により結合距離が異なるので, この結合距離をもとに Co-K 吸収端の EXAFS 解析を行った. また, 中性子回折パターンと Fe-K 端異常分散 X 線回折パターンの Rietveld 解析からも配位数別の Co 占有率を求めた.

各測定の解析によって決められた Co の結晶中の分布を Figure 1 に示す. これより 3 種の実験結果とも, (1)Co 占有量は 6 配位のサイトが最も多く, 次いで 4 配位, 5 配位の順に少なくなること, (2)置換した Fe は 6 配位のサイトの Co と優先的に置換されること, を示した. 詳細については当日報告する.

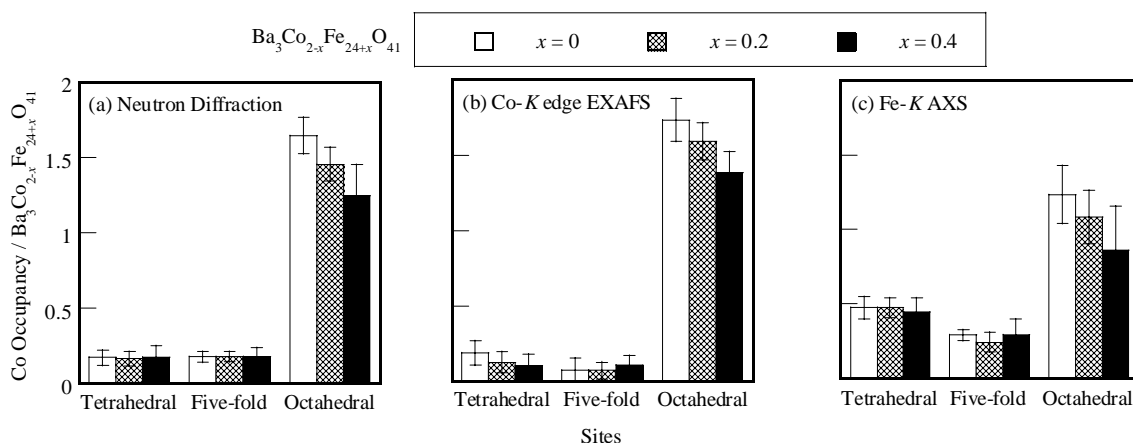


Figure 1. Occupancy of cobalt atoms on the tetrahedral, five-fold and octahedral sites determined by (a) neutron diffraction, (b) Co-K EXAFS and (c) Fe-K AXS experiments.

### 参考文献

- 1) J. Smit and H. P. J. Wijn, "Ferrites", Philips Technical Library, Eindhoven, The Netherlands (1959) pp. 278 – 283.
  - 2) P. B. Braun, "The Crystal Structures of a New Group of Ferromagnetic Compounds", Philips Res. Rep. 12 (1957) pp. 531 – 537.
- たかだ ゆきお, なががわ たかし, ゆうや まさと, やまもと たかお, たちばな たけし, しまだ たけし, かわの しんじ